

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月21日  
Date of Application:

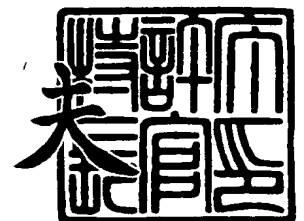
出願番号 特願2003-012210  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-012210]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2003年10月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3082961

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2554057

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 渡辺 真也

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有するインクを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】 活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有する 2 色以上のインクからなるインクセットを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの少なくとも 1 色の表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 3】 前記活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) が、インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの 50 % を照射した時点以降、実質的に変化しないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】 前記 2 色以上のインク間の前記活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) の差の最大値が、 $10 \text{ mN/m}$  以下であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線硬化型インクを用いた新規のインクジェット記録方法に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

従来よりインクジェット記録用のインクとしては、水溶性液体インク（水系インク）が広く使われている。また、室温で固体のワックス等を素材としたホットメルト型インクを用いて、加熱等により液化し、何らかのエネルギーを加えて噴射させ、記録媒体上に付着しつつ冷却固化し記録ドットを形成するホットメルト型インクジェット記録方式が提案されている。

**【0 0 0 3】**

このインクは室温で固体状であるため取扱い時に汚れないし、また、熔融時のインクの蒸発量を最小限にできるのでノズルの目詰まりがない。更に、記録媒体上に付着した後直ちに固化するので「しみ」もなく、和紙から画用紙、葉書、プラスチックシートといったさまざまな種類の記録媒体を前処理等なしで用いることができる利点がある。

**【0 0 0 4】**

一方、米国特許第 4, 3 9 1, 3 6 9 号、同 4, 4 8 4, 9 4 8 号には、紙質に関係なく良好な印刷品質を提供するインクが開示されている。また、特開昭 5 6 - 9 3 7 7 6 号公報においては、金属面に接着性の良い紫外線硬化樹脂型インクが開示されており、更に、紫外線を露光することによって硬化するインクジェット記録用のインクとして、例えば、米国特許第 4, 2 2 8, 4 3 8 号には、エポキシ変性アクリル樹脂およびウレタン変性アクリル樹脂をバインダーとして使用し、かつ 5 ミクロン以下の粒子径の顔料を着色成分としたインクが開示されており、また、特開昭 5 8 - 3 2 6 7 4 号公報には、カチオン重合性のエポキシ樹脂をバインダーに用いたインクが開示されており、また、特開平 5 - 1 8 6 7 2 5 号公報には、水溶性または非水溶性染料を使用し、普通紙、再生紙への印字を容易にしたインクが開示されている。

**【0 0 0 5】**

上記のように、インクジェット専用紙等を必要とせずに、プラスチックシート等の様々な記録媒体に写真画質の高精細印字が可能なインクジェット記録方法の出現が望まれている。

**【0 0 0 6】**

しかしながら、上述の水溶性液体インクを印刷に用いた場合、インク吸収性のない記録媒体に対しては印刷が困難となり、専用紙を使用する場合にも大型のインク乾燥装置が必要である。また、滲みの問題から高精細印刷は困難で解像度に限界があるためその用途が限られているのが現状である。

#### 【0007】

上記ワックスを用いたホットメルトタイプのインクでも、インク吸収性のない非吸収性記録媒体に対し印刷は可能で、かつ高速印刷も可能となるが、耐擦性が非常に低く、形成した画像の高い信頼性を得るのが難しく、また平滑性も劣るという課題を抱えている。

#### 【0008】

一方、有機顔料を着色剤として用いたインクジェット記録方式は、特に耐候性の点で染料を用いたインクジェット記録方式に比べて多くの利点を有しているため、OA機器、一般家庭用プリンタ、ファクシミリ等オフィスプリンタにとどまらず、室内外用ポスター、大型看板、車、ガラス、エレベータ、壁及び建物の装飾、さらには布へのプリント等へ応用が期待されている。

#### 【0009】

また、紫外線等の活性エネルギー線でインクを硬化させる活性エネルギー線硬化型インクを用いたインクジェット記録方式は、インク吸収性のない記録媒体に対しての印刷が可能である。しかし、顔料を使用し、特に、水及び有機溶媒を実質的に含まず、かつ紫外線等の活性エネルギー線でインク液を硬化させるインクジェット記録方式においては、ドット径がコントロールされた高精細印刷を形成する方法に開示、提案がほとんどなされていない。また、高精細印刷においては、形成されるドット径が小さくコントロールされており、かつ滲みが無く輪郭がはっきりしていることが重要である。インクジェット専用紙の様なインク吸収性の高い記録媒体を使用する場合には、形成されるドット径はインク液滴量で調整可能であるが、滲みに関してはそれだけでは調整が難しい。また、インク吸収性のない記録媒体に対してインクジェット記録方式を用いて印刷する場合には、インク液滴量だけでドット径をコントロールすることは難しく、特に、小液滴から形成されるドット径をコントロールすることは更に難しい課題となっている。

## 【0010】

更に、カラー印刷の様に複数のインクを用いて画像を形成する場合には、各インクによって形成されるドットの形状に差異が無いことが、高精細印刷を行う上で不可欠である。

## 【0011】

上述のドット形状をコントロールするには、インクの表面張力を調整することが有効であり、例えば、インクの表面張力を  $25 \sim 35 \text{ mN/m}$  と規定する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、上記のようにただ単にインクの表面張力を規定しただけでは、高精細印刷を行う上では不十分であり、更なる技術的な改良が必要とされている。

## 【0012】

## 【特許文献1】

国際公開第 99/29788 号パンフレット（特許請求の範囲）

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、形成した画像の滲み耐性、濃度均一性及び平滑性に優れた高精細画像が得られるインクジェット記録方法を提供することにある。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

## 【0015】

1. 活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有するインクを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  であることを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【0016】

2. 活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有する2色以上のインクからなるインクセットを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの少なくとも1色の表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0017】

3. 前記活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) が、インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの50%を照射した時点以降、実質的に変化しないことを特徴とする前記1または2項に記載のインクジェット記録方法。

【0018】

4. 前記2色以上のインク間の前記活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) の差の最大値が、 $10 \text{ mN/m}$  以下であることを特徴とする前記2または3項に記載のインクジェット記録方法。

【0019】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討を進めた結果、活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有するインク、あるいは2色以上からなるインクセットを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、印字する記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) を  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  とする条件にて画像形成することにより、滲み耐性、濃度均一性及び平滑性に優れた高精細画像が得られることを見出し、本発明に至った次第である。

【0020】

更に、活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値  $B$  が、インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの50%を照射した時点以降、実質的

に変化しない条件とすること、あるいは、2色以上の複数のインクから構成されるインクセットにおいて、複数のインク間の表面張力値Bの差の最大値を10mN/m以下とすることにより、本発明の上記効果がより一層発揮されることを見出したものである。

#### 【0021】

以下、本発明の詳細について説明する。

はじめに、本発明に係る活性エネルギー線硬化型インク（以下、単に本発明に係るインクともいう）の詳細について説明する。

#### 【0022】

本発明に係る活性エネルギー線硬化型インクは、活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有することが1つの特徴である。

#### 【0023】

本発明では、カチオン硬化性成分（以下、カチオン硬化性モノマーともいう）として、各種公知のカチオン硬化性のモノマーが使用することができる。例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、特開2001-40068号、特開2001-55507号、特開2001-310938号、特開2001-310937号、特開2001-220526号等に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

#### 【0024】

エポキシ化合物には、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシド等が挙げられる。

#### 【0025】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオ



キサイド等が挙げられる。

#### 【0026】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

#### 【0027】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0028】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

#### 【0029】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロ

パントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0030】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0031】

本発明に係るインクは、カチオン硬化性モノマーとして、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物を含むことが好ましい。

#### 【0032】

本発明で用いることのできるオキセタン化合物としては、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開2001-220526号、同2001-310937号等に記載されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

#### 【0033】

また、オキセタン環を1個含有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を2個以上含有する多官能オキセタン化合物とを併用することが、硬化後の膜強度と記録媒体への密着性を向上させる上で好ましい。ただし、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。

## 【0034】

以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

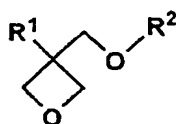
## 【0035】

1 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (1) で示される化合物が挙げられる。

## 【0036】

## 【化 1】

一般式(1)



## 【0037】

一般式 (1) において、 $R^1$  は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 $R^2$  は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ～ 6 個の N-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ま

しい。

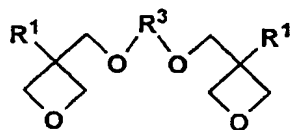
【0038】

2個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0039】

【化2】

一般式(2)



【0040】

一般式(2)において、R¹は、上記一般式(1)におけるそれと同様の基である。R³は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

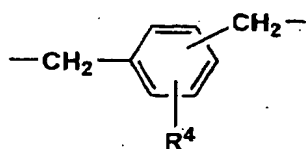
【0041】

また、R³としては、下記一般式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【0042】

【化3】

一般式(3)



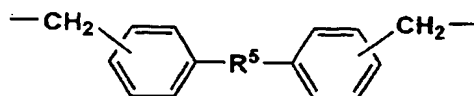
## 【0043】

一般式(3)において、 $R^4$ は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、またはカルバモイル基である。

## 【0044】

## 【化4】

## 一般式(4)



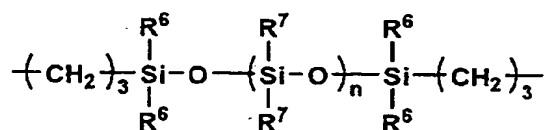
## 【0045】

一般式(4)において、 $R^5$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、O、 $SO_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_2$ を表す。

## 【0046】

## 【化5】

## 一般式(5)



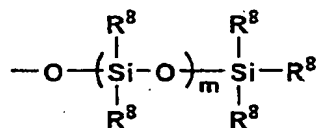
## 【0047】

一般式(5)において、 $R^6$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 $n$ は0～2000の整数である。 $R^7$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 $R^7$ としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0048】

【化6】

一般式(6)



【0049】

一般式(6)において、 $\text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 $m$ は0～100の整数である。

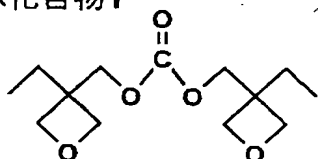
【0050】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

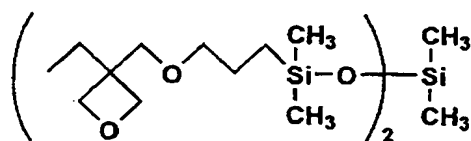
【0051】

【化7】

例示化合物1



例示化合物2



【0052】

例示化合物1は、前記一般式(2)において、 $\text{R}^1$ がエチル基、 $\text{R}^3$ がカルボキ

シル基である化合物である。また、例示化合物 2 は、前記一般式 (2) において、 $R^1$  がエチル基、 $R^3$  が前記一般式 (5) で  $R^6$  及び  $R^7$  がメチル基、 $n$  が 1 である化合物である。

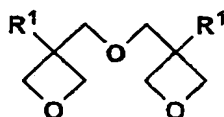
## 【0053】

2 個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式 (7) で示される化合物がある。一般式 (7) において、 $R^1$  は、前記一般式 (1) の  $R^1$  と同義である。

## 【0054】

## 【化 8】

一般式(7)



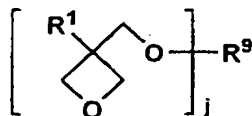
## 【0055】

また、3～4 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (8) で示される化合物が挙げられる。

## 【0056】

## 【化 9】

一般式(8)



## 【0057】

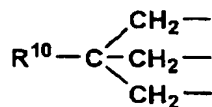
一般式 (8) において、 $R^1$  は、前記一般式 (1) における  $R^1$  と同義である。 $R^9$  としては、例えば、下記 A～C で示される基等の炭素数 1～12 の分枝状アルキレン基、下記 D で示される基等の分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基又は下記 E で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 $j$  は、3 又は 4 で

ある。

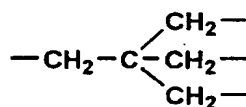
【0058】

【化10】

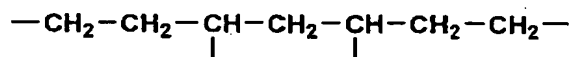
A



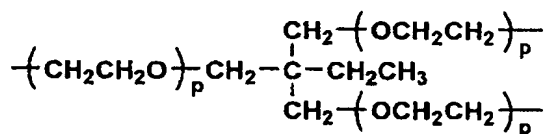
B



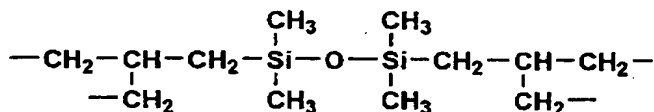
C



D



E



【0059】

上記Aにおいて、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

【0060】

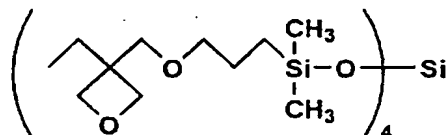
3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

【0061】



## 【化 1 1】

例示化合物3



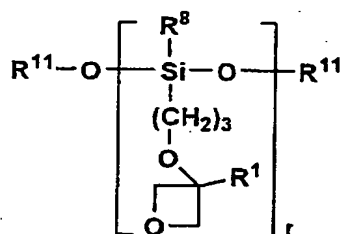
## 【0062】

さらに、上記説明した以外の 1 ～ 4 個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式 (9) で示される化合物が挙げられる。

## 【0063】

## 【化 1 2】

一般式(9)



## 【0064】

一般式 (9) において、 $R^8$  は前記一般式 (6) の  $R^8$  と同義である。 $R^{11}$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 $r$  は 1 ～ 4 である。

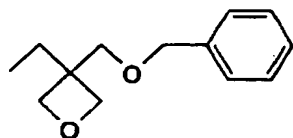
## 【0065】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

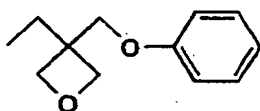
## 【0066】

## 【化 13】

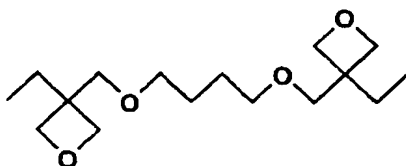
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6



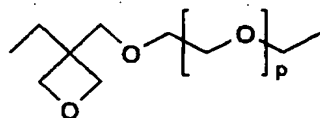
## 【0067】

上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量 1000～5000 程度の高分子量を有する 1～4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

## 【0068】

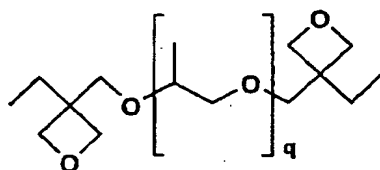
## 【化14】

例示化合物7



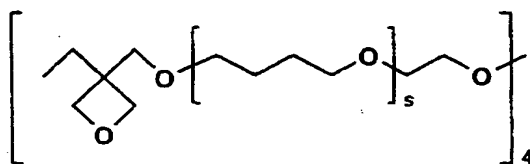
p:20~200

例示化合物8



q:15~100

例示化合物9



s:20~200

## 【0069】

また、本発明に係るインクにおいては、光酸発生剤を用いることができる。

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187~192ページ参照）。

## 【0070】

光カチオン重合開始剤としては、芳香族オニウム塩を挙げることができる。この芳香族オニウム塩として、周期表第V a 族元素の塩、例えば、ホスホニウム塩（例えば、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルフェナシルホスホニウムなど）、第VI a 族元素の塩、例えば、スルホニウム塩（例えば、テトラフルオロホウ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリス（4-チオメトキシフェニル）、スルホニウム及びヘ

キシサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムなど)、及び第VII a 族元素の塩、例えば、ヨードニウム塩(例えば、塩化ジフェニルヨードニウムなど)を挙げることができる。このような芳香族オニウム塩をエポキシ化合物の重合におけるカチオン重合開始剤として使用することは、米国特許第4,058,401号、同4,069,055号、同4,101,513号及び同4,161,478号に詳述されている。

#### 【0071】

好ましい光カチオン重合開始剤としては、第VI a 族元素のスルホニウム塩が挙げられる。その中でも、紫外線硬化性と紫外線硬化型インクの貯蔵安定性の観点からすると、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムが好ましい。またフォトポリマーハンドブック(フォトポリマー懇話会編 工業調査会発行1989年)の39~56頁に記載の公知の光重合開始剤、特開昭64-13142号、特開平2-4804号に記載されている化合物を任意に用いることが可能である。

#### 【0072】

本発明に好適な化合物の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0073】

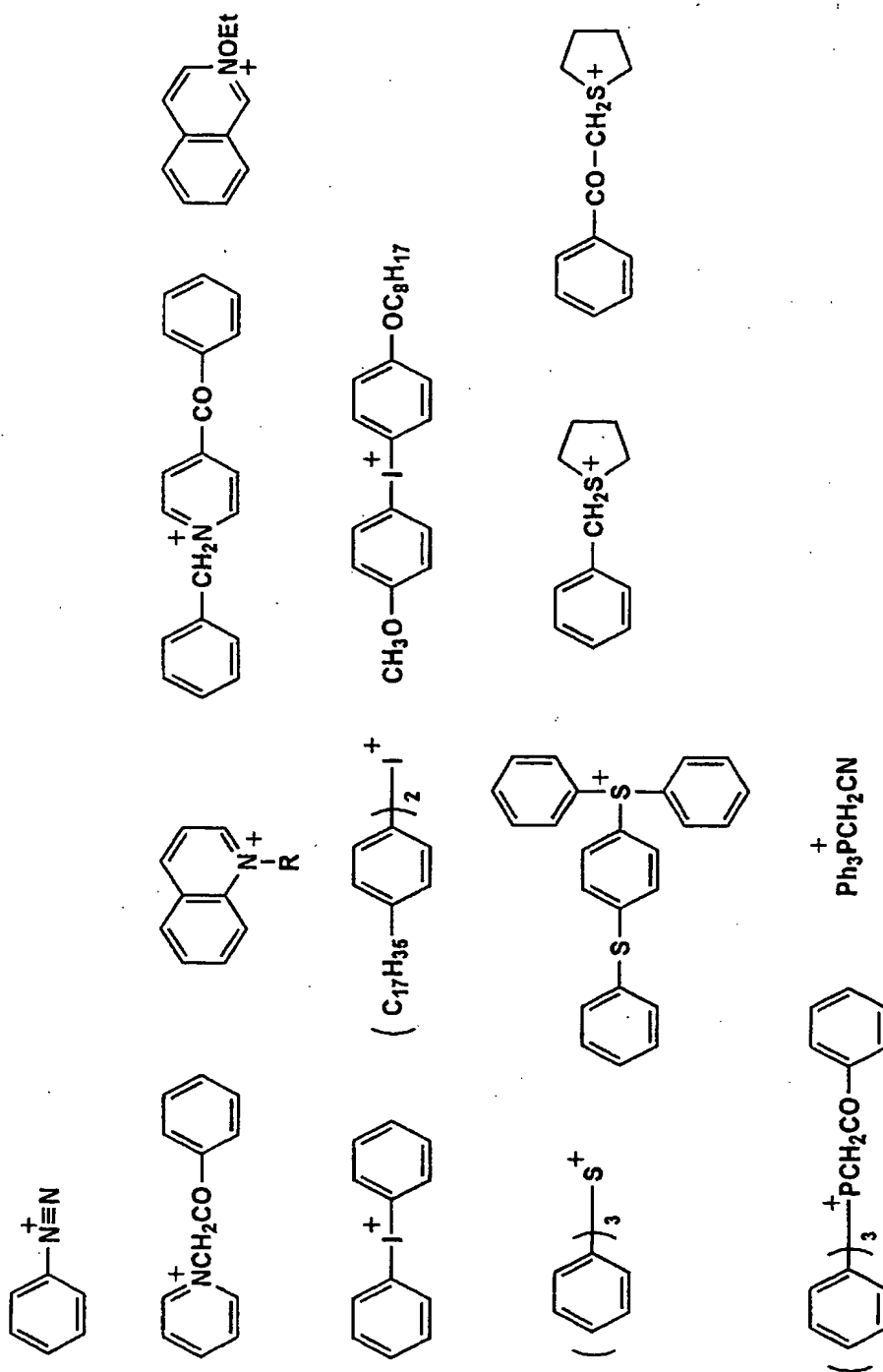
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

#### 【0074】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

#### 【0075】

【化15】

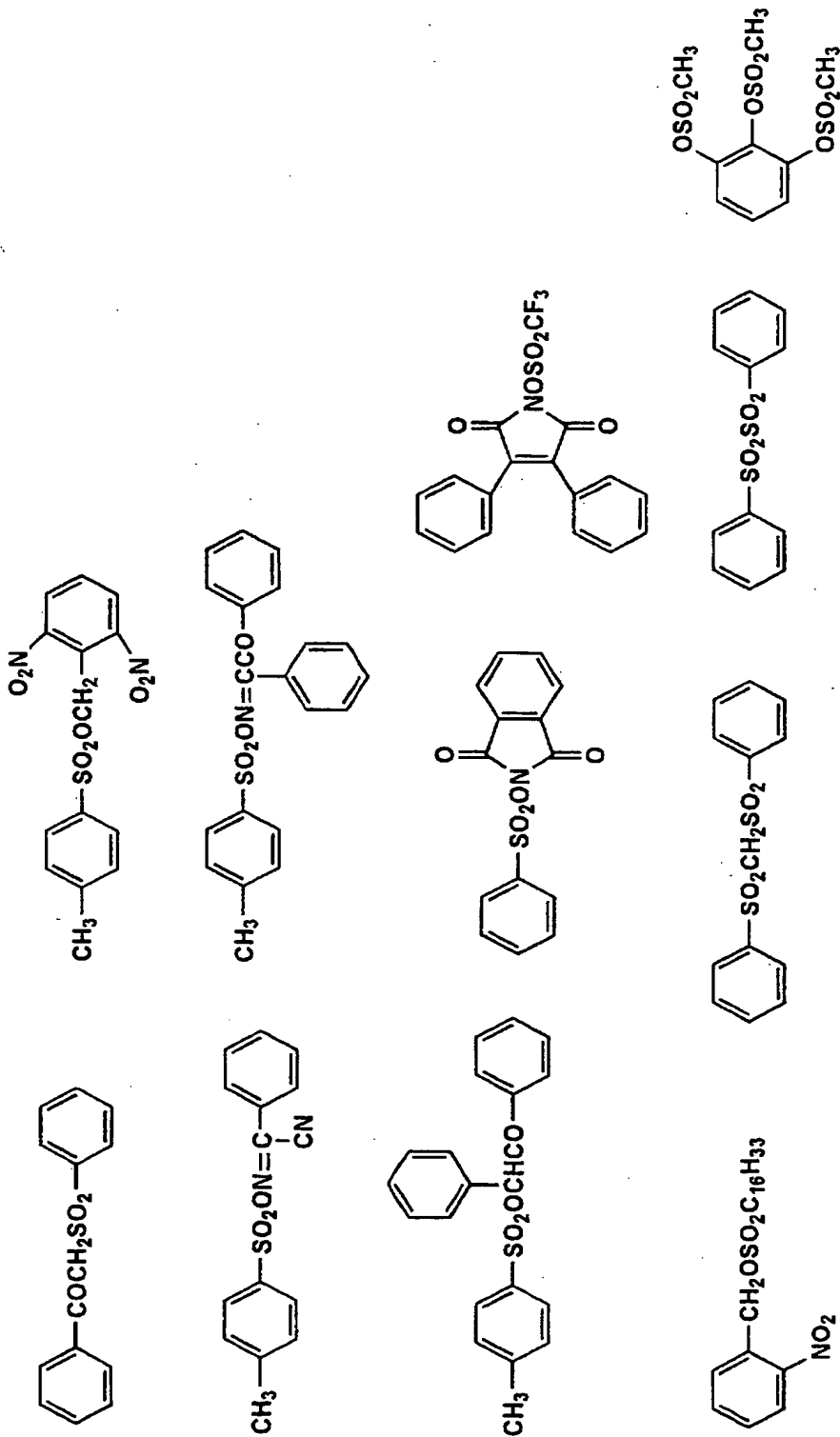


【0076】

第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

【0077】

【化16】

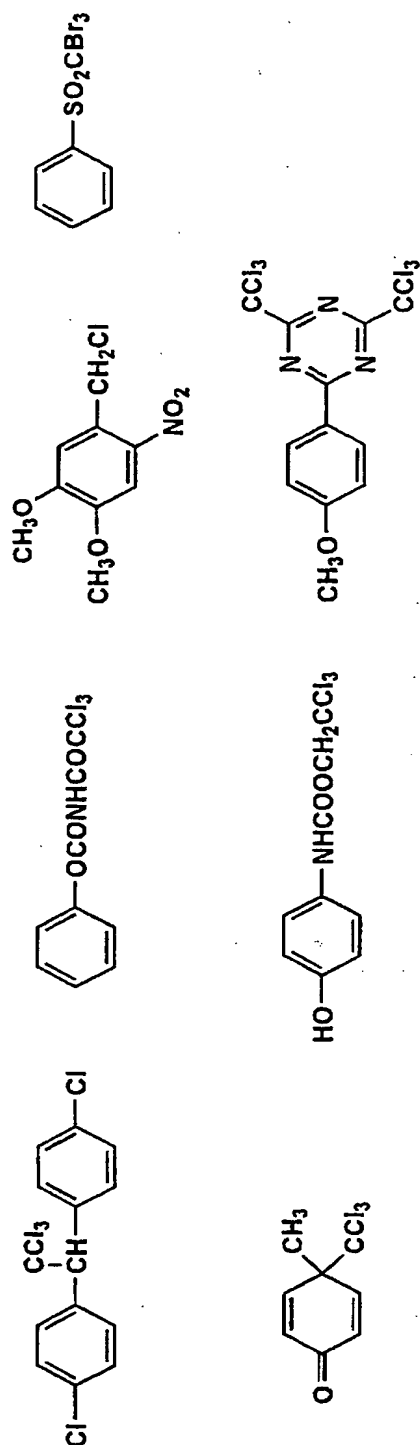


## 【 0 0 7 8 】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

## 【 0 0 7 9 】

【化 17】



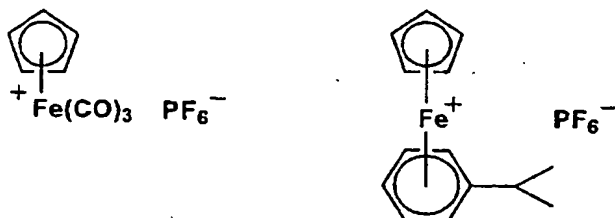
【0080】



第4に、鉄アレン錯体を挙げるができる。

【0081】

【化18】



【0082】

本発明に係るインクでは、対イオンとしてアリールボレート化合物を有するジアゾニウム、ヨードニウム又はスルホニウムの芳香族オニウム化合物、鉄アレン錯体から選ばれる少なくとも1種の光酸発生剤が含有されることが好ましい。

【0083】

本発明に係るインクは、特開平8-248561号、特開平9-34106号をはじめとし、既に公知となっている活性光線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することが好ましい。酸増殖剤を用いることで、さらなる吐出安定性向上を可能とする。

【0084】

また、本発明に係るインクでは、吐出安定性を向上させる目的で、熱塩基発生剤を含有することができる。熱塩基発生剤を含有することで、印字したインク膜厚が通常の印刷に比べて厚くなってしまうインクジェット記録において、インク硬化時に起こるインク収縮による記録媒体のカールやしわを著しく低減することができる。

【0085】

熱塩基発生剤としては、例えば、加熱により脱炭酸して分解する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位、ベックマン転位等の反応により分解してアミン類を放出する化合物や、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。具体的には、英国特許第998,949号記

載のトリクロロ酢酸の塩、米国特許第4,060,420号に記載のアルファースルホニル酢酸の塩、特開昭59-157637号に記載のプロピール酸類の塩、2-カルボキシカルボキサミド誘導体、特開昭59-168440号に記載の塩基成分に有機塩基の他にアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いた熱分解性酸との塩、特開昭59-180537号に記載のロッセン転位を利用したヒドロキサムカルバメート類、加熱によりニトリルを生成する特開昭59-195237号に記載のアルドキシムカルバメート類等が挙げられる。その他、英国特許第998,945号、米国特許第3,220,846号、英国特許第279,480号、特開昭50-22625号、同61-32844号、同61-51139号、同61-52638号、同61-51140号、同61-53634号～同61-53640号、同61-55644号、同61-55645号等に記載の熱塩基発生剤が有用である。更に具体的に例を挙げると、トリクロロ酢酸グアニジン、トリクロロ酢酸メチルグアニジン、トリクロロ酢酸カリウム、フェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-クロロフェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-メタンスルホニルフェニルスルホニル酢酸グアニジン、フェニルプロピオール酸カリウム、フェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルプロピオール酸セシウム、p-クロロフェニルプロピオール酸グアニジン、p-フェニレンビスフェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルスルホニル酢酸テトラメチルアンモニウム、フェニルプロピオール酸テトラメチルアンモニウムがある。上記の熱塩基発生剤は広い範囲で用いることができる。

#### 【0086】

本発明に係るインクを着色する場合は、色材を添加する。色材としては、カチオン重合性成分に溶解または分散できる各種色材を使用することができるが、耐候性の観点から顔料が好ましい。

#### 【0087】

本発明に係るインクに含まれる顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色無機顔料または有彩色の有機顔料を使用することができる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リト-

ルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド 2 B などの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンストラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

#### 【0088】

有機顔料をカラーインデックス (C. I.) ナンバーで例示すると、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C. I. ピグメントオレンジ 16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド 9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー 15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン 7、36、C. I. ピグメントブラウン 23、25、26 等が挙げられる。

#### 【0089】

上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料

、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。有機顔料はレーザ散乱による測定値で平均粒径 10～150 nm の微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が 10 nm 未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、150 nm を越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

#### 【0090】

有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。即ち、有機顔料、有機顔料の 3 質量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも 3 つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は有機顔料の 3 質量倍以上、好ましくは 20 質量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が 3 質量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、20 質量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多量であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

#### 【0091】

水溶性の溶剤は、有機顔料と破碎助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態をつくり、十分な破碎を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点 120～250℃の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性の溶剤としては、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコール

モノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

#### 【0092】

本発明において、顔料は十分な濃度及び十分な耐光性を得るため、インク中に 3～15 質量%の範囲で含まれることが好ましい。

#### 【0093】

上記顔料の分散に用いる顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

#### 【0094】

顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合物）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）」、「400」、「Bykumen」（高分子量不飽和酸エステル）、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

#### 【0095】

また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、150（脂肪族系変性ポリマー

)、400、401、402、403、450、451、452、453 (変性ポリアクリレート)、745 (銅フタロシアニン系)」、共栄化学社製「フローレンTG-710 (ウレタンオリゴマー)」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300 (アクリル系共重合物)」、楠本化成社製「デスパロンKS-860、873SN、874 (高分子分散剤)、#2150 (脂肪族多価カルボン酸)、#7004 (ポリエーテルエステル型)」が挙げられる。

#### 【0096】

更に、花王社製「デモールRN、N (ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、MS、C、SN-B (芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、EP」、「ホモゲノールL-18 (ポリカルボン酸型高分子)」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン24 (ココナッツアミンアセテート)、86 (ステアリルアミンアセテート)」、ゼネカ社製「ソルスパーズ5000 (フタロシアニンアンモニウム塩系)、13240、13940 (ポリエステルアミン系)、17000 (脂肪酸アミン系)、24000、32000」、日光ケミカル社製「ニッコールT106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IE X (ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0 (ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

#### 【0097】

顔料分散剤は、インク中に0.1～10質量%の範囲で含有させることが好ましい。

#### 【0098】

本発明に係るインクは、活性エネルギー線硬化性化合物 (カチオン重合性成分)、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作製しておいて活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インク成分の分散時の変質を招きにくく、安

定性に優れたインクが調製される。インクは孔径  $3\ \mu\text{m}$  以下、更には  $1\ \mu\text{m}$  以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

#### 【0099】

本発明に係るインクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、インク組成物の保存性を高めるため、重合禁止剤を  $200\sim20000\ \text{ppm}$  添加することができる。紫外線硬化型のインクは、加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。この他にも、必要に応じて、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。記録媒体との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することもある。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その使用量は  $0.1\sim5\%$  の範囲であり、好ましくは  $0.1\sim3\%$  である。また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

#### 【0100】

以上のような構成の本発明に係るインクにおいて、記録媒体の表面張力値 ( $A\ \text{mN/m}$ ) と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B\ \text{mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A-B|$ ) が  $0\sim20\ \text{mN/m}$  であることが特徴であり、好ましくは  $0\sim10\ \text{mN/m}$  である。表面張力値  $A$  と表面張力値  $B$  との差の絶対値 ( $|A-B|$ ) が  $20\ \text{mN/m}$  を超えると、形成した画像の平滑性が損なわれたり、濃度ムラを生じるケースが生じ、その結果、高精細な画像を得ることができなくなる。

#### 【0101】

また、本発明に係るインクにおいては、値  $B$  がインクを硬化させるのに必要な照射エネルギーの  $50\%$  を照射された時点以降、実質的に変化しないことが好ましい。これは、先に記録媒体上に吐出され硬化されたインク画像上に、更にインクを吐出して画像形成を行う場合、記録速度を上げようとすると、完全に硬化していないインク上に、次のインクが着弾するケースが生じる。この様な場合、表面張

力値Bが照射エネルギーに大きく依存する特性であると、様々な表面張力を有する画像表面上にインクが着弾することとなり、その結果、ドット形状にばらつきが生じ、画像ムラを招く結果となり、高精細な画像が得られにくい。

#### 【0102】

本発明でいう表面張力値Bが実質的に変化しないとは、完全に硬化されたインクの表面張力との差が5 dy n / c m以内になったことをいう。

#### 【0103】

また、本発明に係るインクにおいて、複数のインクからなるインクセットを用いて画像を形成する場合、各インク間の表面張力値Bの差の最大値が10 m N / m以下であることが好ましい。このインク間の差が10 m N / mを超えると、各インクによって形成されるドット形状間にばらつきが生じ、画像ムラの原因となるため、高精細な画像が得られにくい。

#### 【0104】

本発明において、上記で規定する活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力を本発明で規定する条件とする方法としては、特に制限はないが、界面活性剤の種類や添加量、あるいは上記説明した顔料分散剤の種類や添加量、重合性成分の種類や添加量、重合開始剤の種類や添加量を適宜調整することにより、実現することができる。

#### 【0105】

上記各表面張力の調整手段の1つである界面活性剤について、以下説明する。

本発明で用いることのできる界面活性剤としては、特に制限はなく、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。これらの中で特に、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましい。

#### 【0106】



本発明においては、上述のように、硬化したインクの表面張力との差が、 $0 \sim 20 \text{ mN/m}$ となるような表面張力値  $A$  を有する記録媒体を用いることが特徴である。

#### 【0107】

本発明において、記録媒体及び硬化したインクの表面張力値 ( $\text{mN/m}$ ) を求める方法としては、記録媒体あるいは硬化後のインクジェット画像面に、水、沃化メチレン及びニトロメタンによる各々の接触角を測定した後、日本接着学会誌、8巻、131ページ(1972)に記載の計算式にしたがって計算して、インクジェット画像の固体表面張力値 ( $\text{mN/m}$ ) を求めることができる。

#### 【0108】

本発明で用いることのできる記録媒体としては、使用するインクとで本発明で規定する上記条件を満たすものであれば、特に制限はなく、通常の非コート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えばPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、OPS(延伸ポリスチレン)フィルム、OPP(延伸ポリプロピレン)フィルム、ONY(延伸ナイロン)フィルム、PVC(ポリビニルクロライド)フィルム、PE(ポリエチレン)フィルム、TAC(トリアセチルセルロース)フィルムがある。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録媒体の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に、本発明の構成は有効となる。これらの記録媒体は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が記録媒体の収縮に追従し難い。

#### 【0109】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録媒体によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていたが、本発明で規定する条件を満足する記録媒体を選択することにより、

滲み耐性、画像濃度ムラ耐性、平滑性に優れた画像を得ることができる。

#### 【0110】

本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが35～60 mN/mの広範囲の記録媒体に良好な高精細な画像を形成できる。

#### 【0111】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録媒体のコスト、プリントの作製効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録媒体を使用する方が有利である。

#### 【0112】

本発明のインクジェット記録方法においては、インクをインクジェット記録方式により記録媒体上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる。

#### 【0113】

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを35～100℃に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度±5℃、好ましくは設定温度±2℃、更に好ましくは設定温度±1℃である。

#### 【0114】

また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が2～15 p lであることが好ましい。

#### 【0115】

本発明のインクジェット記録方法においては、発生光線の照射条件として、インク着弾後0.001～2.0秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001～1.0秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングができるだけ早いことが特に重要となる。

#### 【0116】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらのいずれの照射方法も用いることができる。

#### 【0117】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録媒体の収縮を抑えることが可能となる。

#### 【0118】

本発明では、硬化に有効な波長域における最高照度が0.1～50mW/cm<sup>2</sup>の低照度の活性光線を用いることが好ましい。従来、UVインクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、硬化に有効な波長域における最高照度が50mW/cm<sup>2</sup>を超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光源を用いると、特にシュリンクラベルなどでは、記録媒体の収縮があまりにも大きく、実質上使用できないのが現状であった。

#### 【0119】

活性光線照射で用いる光源の例としては、低圧水銀ランプ、UVレーザー、キセノンフラッシュランプ、捕虫灯、ブラックライト、殺菌灯、冷陰極管、LEDをなどがあるが、これらに限定されない。

#### 【0120】

また、本発明では、硬化に有効な波長域における最高照度が50～3000mW/cm<sup>2</sup>の活性光線を用いることも有効である。従来のUVインクジェット記録に用いられる高照度の光源であるが、上述のように記録媒体の収縮課題が有り

、軟包装印刷・ラベル印刷分野では実質UVインクジェット記録は使用されていなかった。本発明の構成では、この問題は解消され、従来使われている高照度の光源を用いても、各種プラスチックフィルムへの高精細画像の形成が可能となる。光源の例としては、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極UVランプなどが有るが、これらに限定されない。

### 【0121】

#### 【実施例】

次に本発明を実施例でより詳細に説明する。

### 【0122】

#### 《顔料分散物の調製》

以下に記載の各組成物をサンドミルで1時間かけて分散を行った後、濾過して各顔料分散物を調製した。

### 【0123】

#### (ブラック顔料分散物の調製)

カーボンブラック	10質量部
カチオン重合性化合物 (OXT221、オキセタン化合物 東亜合成化学社製)	88質量部
顔料分散剤 (アジスパー PB822、味の素ファインテック製)	2質量部

#### (イエロー顔料分散物の調製)

C. I. ピグメントイエロー180	10質量部
カチオン重合性化合物 (OXT221 前出)	88質量部
顔料分散剤 (アジスパー PB822 前出)	2質量部

#### (マゼンタ顔料分散物の調製)

C. I. ピグメントレッド146	10質量部
カチオン重合性化合物 (OXT221 前出)	88質量部
顔料分散剤 (アジスパー PB822 前出)	2質量部

#### (シアン顔料分散物の調製)

C. I. ピグメントブルー15:3	10質量部
カチオン重合性化合物 (OXT221 前出)	88質量部

顔料分散剤（アジスパー PB 8 2 2 前出）

2 質量部

#### 《インクの調製》

上記調製した各顔料分散物を用い、表 1 ～ 4 に記載の構成により、各色インクを調製した。

#### 【0 1 2 4】

なお、各色インクの調製は、各表に記載の顔料分散物以外の全ての添加剤を配合し、十分に溶解したことを確認した後、液温を 5 0 ℃とし、上記各顔料分散物を少しずつ添加し、ディゾルバーを用い十分に攪拌した後、0. 8  $\mu$  m のフィルターで濾過を行った。なお、前処理として 1 0  $\mu$  m のフィルターによるプレ濾過を行った。上記濾過工程では、圧損の発生も少なく、十分な濾過速度が得られた。

#### 【0 1 2 5】

次いで、インクを 5 0 ℃に加温、攪拌しながら、減圧することにより、溶解している空気および水分を取り除き、各インクを調製した。

#### 【0 1 2 6】

#### 《インクの特性値の測定》

#### 〔硬化したインクジェット画像の表面張力値 B の測定〕

本発明で規定する硬化したインクジェット画像の固体表面張力は、下記の方法により求めた。

#### 【0 1 2 7】

後述のインクジェット記録方法に従って形成した硬化後のインクジェット画像面に、水、沃化メチレン及びニトロメタンによる各々の接触角を測定した後、日本接着学会誌、8 巻、1 3 1 ページ（1 9 7 2）に記載の計算式にしたがって計算して、インクジェット画像の固体表面張力値（mN/m）を求めた。

#### 【0 1 2 8】

〔インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの 5 0 % を照射した時点のインクジェット画像の表面張力（\* 1）の測定〕

後述の方法に従ってインクジェット画像を形成した後、インクを指で擦ってとれなくなるまで硬化させるのに要する照射エネルギーの 5 0 % を照射した時点で

、上記方法と同様にしてインク画像の表面張力を測定した。

【 0 1 2 9 】

以上により得られた各表面張力測定値を、同じく表 1 ～ 4 に記載した。

【 0 1 3 0 】

【表 1】

イエロー インク 番号	インク組成 (質量%)						インク表面張力 (mN/m)		備考
	イエロー 顔料分散液	オキセタン化合物 0XT221	エポキシ化合物 2021P	重合開始剤 INI	界面活性剤 178K		値 B	* 1	
Y-1	25.0	44.0	28.0	3.0	0.01		15	—	比較例
Y-2	25.0	63.0	9.0	3.0	0		30	—	本発明
Y-3	25.0	44.0	28.0	3.0	0		40	40	本発明
Y-4	25.0	25.0	47.0	3.0	0		50	—	本発明
Y-5	25.0	45.0	28.0	2.0	0		40	33	本発明

【0131】

【表 2】

マゼンタ インク 番号	インク組成（質量％）						インク表面張力 （mN/m）		備考
	マゼンタ 顔料分散液	オキセタン化合物 0XT221	エポキシ化合物 2021P	重合開始剤 INI	界面活性剤 178K		値 B	* 1	
M-1	25.0	44.0	28.0	3.0	0.01		15	—	比較例
M-2	25.0	63.0	9.0	3.0	0		30	—	本発明
M-3	25.0	44.0	28.0	3.0	0		40	40	本発明
M-4	25.0	25.0	47.0	3.0	0		50	—	本発明
M-5	25.0	45.0	28.0	2.0	0		40	33	本発明

【0132】



【表 3】

シア ンク 番号	インク組成 (質量%)						インク表面張力 (mN/m)		備考
	シア ンク 顔料分散液	オキセタン化合物 OXI221	エポキシ化合物 2021P	重合開始剤 INI	界面活性剤 178K		値B	*1	
C-1	25.0	44.0	28.0	3.0	0.01		15	—	比較例
C-2	25.0	63.0	9.0	3.0	0		30	—	本発明
C-3	25.0	44.0	28.0	3.0	0		40	40	本発明
C-4	25.0	25.0	47.0	3.0	0		50	—	本発明
C-5	25.0	45.0	28.0	2.0	0		40	33	本発明

【0133】

【表 4】

ブラック インク 番号	インク組成（質量％）					インク表面張力 （mN／m）		備考
	ブラック 顔料分散液	オキセタン化合物 OXT221	エポキシ化合物 2021P	重合開始剤 INI	界面活性剤 178K	値B	*1	
K－1	25.0	44.0	28.0	3.0	0.01	15	－	比較例
K－2	25.0	63.0	9.0	3.0	0	30	－	本発明
K－3	25.0	44.0	28.0	3.0	0	40	40	本発明
K－4	25.0	25.0	47.0	3.0	0	50	－	本発明
K－5	25.0	45.0	28.0	2.0	0	40	33	本発明

【0134】

なお、表 1～4 に記載の各添加剤及び略称の詳細は、以下の通りである。

OXT221: カチオン重合性化合物 (前出)

2021P: カチオン重合性化合物 (セロキサイド2021P エポキシ化合物 ダイセル化学工業社製)

INI: 光カチオン重合開始剤 (トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロリン酸塩)

178K: 界面活性剤 (メガファックF178K 大日本インキ化学社製)

\*1: インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの50%を照射した時点のインクジェット画像の表面張力 (mN/m)

#### 《インクジェット画像出力》

次に、ノズル径  $23\text{ }\mu\text{m}$ 、128ノズルのピエゾ型インクジェットノズルを有するインクジェット記録装置によって、記録媒体として、表面張力 (表面エネルギー) が  $47\text{ mN/m}$  のOPP (延伸ポリプロピレン) フィルム及び  $52\text{ mN/m}$  のOPP (簡易接着品) フィルムへの画像記録を行った。

#### 【0135】

用いたインク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドから成り、前室タンクからヘッド部分まで断熱および加温を行った。温度センサーは、前室タンクおよびピエゾヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に  $60\pm 2^{\circ}\text{C}$  となるように温度制御を行った。液滴サイズは約  $7\text{ pl}$  とし、 $720\times 720\text{ dpi}$  (尚、 $\text{dpi}$  とは  $2.54\text{ cm}$  あたりのドットの数という) の解像度で射出できるようにし、駆動周波数  $10\text{ kHz}$  にて駆動した。

#### 【0136】

画像形成は、ピエゾヘッドキャリッジにY、M、C、Kの4色ヘッドを表5に記載の組み合わせで搭載した4色フルカラープリンターにて行った。キャリッジの両端には、波長  $308\text{ nm}$  の冷陰極管 (ハイベック社製特注品) を搭載し、ヘッドを走査して、インク着弾後  $1000\text{ ms}$  以内に紫外線を照射した。露光面照度は、 $15\text{ mW/cm}^2$  とした。また、露光エネルギーは、ヘッドキャリッジの速度を変更することによって行い、全インクが照射されるように調整した。

#### 【0137】

《インクジェット画像の評価》

上記記載のインクジェット記録装置を用いて出力した各フルカラー画像について、以下の評価を行った。

【0 1 3 8】

(にじみ耐性の評価)

隣り合う各色 d o t をルーペで拡大し、滲み具合を目視観察し、下記の基準に則り滲み耐性の評価を行った。

【0 1 3 9】

◎：隣り合う d o t 形状が真円を保ち、滲みがない

○：隣り合う d o t 形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△：隣り合う d o t が少し滲んでいて d o t 形状が少しくずれているが、ギリ使えるレベル

×：隣り合う d o t が滲んで混じりあっており、使えないレベル

(画像濃度ムラ耐性の評価)

上記インクジェット記録装置にて黒ベタ画像を出力し、紫外線照射を行った後、濃度ムラを目視観察し、以下の基準で評価した。

【0 1 4 0】

◎：濃度ムラがなく良好

○：濃度ムラが若干あるが、高精細印字に問題ない

△：濃度ムラがあるが、なんとか使用可能なレベル

×：濃度ムラが目立ち、使用不可のレベル

(平滑性の評価)

上記インクジェット記録装置にて黒ベタ画像を出力し、紫外線照射を行った後、インク膜厚やムラを目視観察し、以下の基準で評価した。

【0 1 4 1】

◎：画像膜厚が薄く、良好な画質である

○：画像に厚みはあるが、ムラの発生はなく高精細印字画像である

△：画像に厚みがあり、またムラが若干認められるが、実用上許容の範囲にある

×：画像に厚みがあり、かつ画像ムラが目立ち、実用上問題となる品質である

以上により得られた各評価結果を、表 5 に示す。

【0142】

【表 5】

インク セット 番号	記録媒体	インクセット構成				表面張力値 B の差の最大値 (mN/m)	各評価結果			備考
		Y	M	C	K		にじみ 耐性	画像濃度 ムラ耐性	平滑性	
1	OPP フィルム  A 値 47mN/m	Y1	M1	C1	K1	0	△	×	×	比較例
2		Y2	M2	C2	K2	0	○	○	△	本発明
3		Y3	M3	C3	K3	0	◎	◎	◎	本発明
4		Y4	M4	C4	K4	0	◎	◎	◎	本発明
5		Y5	M5	C5	K5	0	◎	○	◎	本発明
6		Y5	M3	C3	K3	0	◎	○	◎	本発明
7		Y3	M5	C3	K3	0	◎	○	◎	本発明
8		Y3	M3	C5	K3	0	◎	○	◎	本発明
9		Y3	M3	C3	K5	0	◎	○	◎	本発明
10		Y4	M3	C3	K3	10	◎	◎	◎	本発明
11		Y3	M4	C3	K3	10	◎	◎	◎	本発明
12		Y3	M3	C4	K3	10	◎	◎	◎	本発明
13		Y3	M3	C3	K4	10	◎	◎	◎	本発明
14		Y2	M4	C4	K4	20	○	○	◎	本発明
15		Y4	M2	C4	K4	20	○	○	◎	本発明
16		Y4	M4	C2	K4	20	○	○	◎	本発明
17		Y4	M4	C4	K2	20	○	○	◎	本発明
18	OPP (簡易加工) フィルム  A 値 52mN/m	Y1	M1	C1	K1	0	×	×	×	比較例
19		Y2	M2	C2	K2	0	×	△	×	比較例
20		Y3	M3	C3	K3	0	◎	○	◎	本発明
21		Y4	M4	C4	K4	0	◎	◎	◎	本発明
22		Y5	M5	C5	K5	0	◎	○	◎	本発明
23		Y5	M3	C3	K3	0	◎	○	◎	本発明
24		Y3	M5	C3	K3	0	◎	○	◎	本発明
25		Y3	M3	C5	K3	0	◎	○	◎	本発明
26		Y3	M3	C3	K5	0	◎	○	◎	本発明
27		Y4	M3	C3	K3	10	◎	○	◎	本発明
28		Y3	M4	C3	K3	10	◎	○	◎	本発明
29		Y3	M3	C4	K3	10	◎	○	◎	本発明
30		Y3	M3	C3	K4	10	◎	○	◎	本発明
31		Y2	M4	C4	K4	20	△	△	○	本発明
32		Y4	M2	C4	K4	20	△	△	○	本発明
33		Y4	M4	C2	K4	20	△	△	○	本発明
34		Y4	M4	C4	K2	20	△	△	○	本発明

【0143】

表5より明らかなように、記録媒体の表面張力値 ( $A \text{ mN/m}$ ) と、活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値 ( $B \text{ mN/m}$ ) との差の絶対値 ( $|A - B|$ ) が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$  である本発明のインクジェット記録方法は、比較例に対して、形成した画像の滲み耐性、画像濃度ムラ耐性及び平滑性に優れていることが分かる。

#### 【0144】

更に、上記効果は、表面張力値  $B$  が、インクを硬化させるのに要する照射エネルギーの  $50\%$  を照射した時点以降、実質的に変化しないインクを用いた水準、インク間での値  $B$  の差の最大値が  $10 \text{ mN/m}$  以下であるインクセットを用いることにより、滲み耐性、画像濃度ムラ耐性及び平滑性が更に改良されることを確認することができた。

#### 【0145】

##### 【発明の効果】

本発明により、形成した画像の滲み耐性、濃度均一性及び平滑性に優れた高精細画像が得られるインクジェット記録方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、形成した画像の滲み耐性、濃度均一性及び平滑性に優れた高精細画像が得られるインクジェット記録方法を提供することにある。

【解決手段】 活性エネルギー線で硬化可能なカチオン重合性成分を含有するインクを、インクジェット記録ヘッドから記録媒体に吐出、着弾した後、活性エネルギー線を照射して硬化させて画像を形成するインクジェット記録方法において、該記録媒体の表面張力値（ $A \text{ mN/m}$ ）と、該活性エネルギー線の照射により硬化したインクの表面張力値（ $B \text{ mN/m}$ ）との差の絶対値（ $|A - B|$ ）が  $0 \sim 20 \text{ mN/m}$ であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 2 2 1 0
受付番号	5 0 3 0 0 0 8 8 3 3 2
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月21日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 1 2 2 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 4 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月    4 日  
   [変更理由]            名称変更  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社
  
3. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月 2 1 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社